

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-108708

(43)Date of publication of application : 20.05.1987

(51)Int.CI. C01B 21/064
B01J 27/24
C04B 35/58
// B24D 3/00
C09K 3/14

(21)Application number : 60-247923

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK
NATL INST FOR RES IN INORG
MATER

(22)Date of filing : 07.11.1985

(72)Inventor : AKAISHI MINORU
FUKUNAGA OSAMU
KAWASAKI TAKU
TANJI HIROAKI

(54) PRODUCTION OF CUBIC BORON NITRIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prolong the life of an apparatus and to obtain cubic boron nitride in a high yield by adding the boronitride of an alkali metal to pyrolytic boron nitride and holding them under conditions of high temp. and pressure within ranges in which cubic boron nitride is thermodynamically stable.

CONSTITUTION: The boronitride of an alkali metal is added as a catalyst to pyrolytic boron nitride and they are held under conditions of high temp. and pressure within ranges in which cubic boron nitride is thermodynamically stable to convert the pyrolytic boron nitride into polycrystalline cubic boron nitride. The pyrolytic boron nitride used is highly oriented boron nitride synthesized by a special production method called a chemical vapor deposition method (CVD method). Lithium boronitride is preferably used as the boronitride of the alkali metal. It is necessary to add the catalyst by $\geq 0.1\text{mol\%}$ of the amount of the pyrolytic boron nitride as starting material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-108708

⑫ Int. Cl.

C 01 B 21/064
 B 01 J 27/24
 C 04 B 35/58
 // B 24 D 3/00
 C 09 K 3/14

識別記号

1 0 3
 3 2 0

府内整理番号

A-7508-4G
 Z-6750-4G
 7158-4G
 B-7712-3C
 X-6683-4H

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月20日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 立方晶窒化ほう素の製造方法

⑮ 特 願 昭60-247923

⑯ 出 願 昭60(1985)11月7日

⑰ 発明者 赤石 實 茨城県新治郡桜村並木2-209-101
 ⑰ 発明者 福長 脩 茨城県新治郡桜村並木3-502
 ⑰ 発明者 川崎 卓 町田市森野5-25-18 中研町田寮
 ⑰ 発明者 丹治 宏彰 東京都中野区新井1-1-5-104
 ⑰ 出願人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
 ⑰ 出願人 科学技術庁無機材質研究所長
 ⑰ 代理人 弁理士 杉村 晓秀 外1名

明細書

1. 発明の名称 立方晶窒化ほう素の製造方法

2. 特許請求の範囲

- アルカリ金属のほう素化物を触媒として熱分解窒化ほう素に加え、これを立方晶窒化ほう素の熱力学的安定域内の高温高圧条件下に保持することにより熱分解窒化ほう素を多結晶立方晶窒化ほう素に変換することを特徴とする立方晶窒化ほう素の製造方法。
- 上記熱分解窒化ほう素の純度が99.9重量%以上である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は立方晶窒化ほう素の製造方法に関するものである。立方晶窒化ほう素は切削工具インサート、研削砥粒等の工具材として好適な特性を有することにより注目されている物質である。

(従来の技術)

立方晶窒化ほう素はダイヤモンドに近い硬度を有し、しかも化学的安定性の点ではダイヤモンド

より優れ、例えば酸化雰囲気中で高温に耐えるほか、特に鉄族元素との反応性が著しく小さい等の特性を有し、高速度鋼、ニッケル、コバルトを基質とする耐熱高強度材料を切削および研削する際にダイヤモンドよりはるかに優れた機械的特性を示す有用な物質として需要が増大しつつある。

従来の立方晶窒化ほう素の製造方法としては、(イ) 適当な触媒を加えて六方晶窒化ほう素を高温高圧下に処理する方法(温度: 約1400℃以上, 壓力: 45Kbar以上; 化学工業(1982)9月号, 55~58頁)。

(ロ) 触媒を添加せずに六方晶窒化ほう素を直接高温高圧下に処理する方法(温度: 約1600℃以上, 好ましくは2000~3000℃, 壓力: 55~85Kbar, 好ましくは65~75Kbar; 特開昭55-167110号公報)。

等が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、これらの方には、以下に述べるような問題点がある。

(イ) の方法では (ロ) の方法と比較して、穢やかな高溫高圧条件に立方晶窒化ほう素が製造できるが、得られる立方晶窒化ほう素は通常単結晶の粒子である。かかる単結晶粒子の立方晶窒化ほう素を難削材用研削砥粒として用いる場合には単結晶粒子特有のへき開性のために粒の破壊が生じやすく、砥石の耐摩耗性の向上が認められない。添加触媒量を調節することにより、多結晶質立方晶窒化ほう素が生成する場合があるが、この場合には触媒成分が不純物として立方晶窒化ほう素中に残留して強度の低下を招く。

(ロ) の方法では、触媒を使用しない直接変換であるため、得られる立方晶窒化ほう素は多結晶質であり、へき開性がなく、破壊韧性が単結晶に比べて著しく向上し、砥粒として用いた場合に

(イ) の方法で得られる立方晶窒化ほう素より高い耐摩耗性を示す。しかしながら、例えば2000～2300℃、65～75Kbar等の非常に厳しい高溫高圧処理条件が必要になり、高価な高溫高圧装置の損傷が生じ易く、従って (ロ) の方法は工業的生産に

不適当である。

また、(イ) または(ロ) のいずれの方法においても原料として六方晶窒化ほう素を用いている。通常市販されている六方晶窒化ほう素は酸化窒素(N_2O_3)を窒化することにより製造されている。このため5,000～10,000ppmの酸素を不純物として含有するのが普通である。このような出発原料中に含まれる酸素は、六方晶窒化ほう素から立方晶窒化ほう素への変換を著しく阻害するため、未反応六方晶窒化ほう素が残留し、これが不均一な立方晶窒化ほう素の生成および立方晶窒化ほう素の収率の低下の原因となる。こうした現象を防止するため、原料である六方晶窒化ほう素を、例えば窒素気流中において2000℃で2時間以上加熱する等の脱酸素前処理工程が必要になる欠点がある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、従来の立方晶窒化ほう素の製造方法が有する上述の欠点を解決することを目的に研究を重ね、特別の前処理を必要とせずに穢やかな高溫高圧条件下において、破壊韧性が高く、耐

摩耗性が優れ、かつ残留触媒を含まない多結晶質立方晶窒化ほう素を高収率で製造する方法を見い出した。

本発明は、アルカリ金属のほう素化物を触媒として熱分解窒化ほう素に加え、これを立方晶窒化ほう素の熱力学的安定域内の高溫高圧条件下に保持することにより熱分解窒化ほう素を多結晶質立方晶窒化ほう素に変換することを特徴とする立方晶窒化ほう素の製造方法である。

本発明で用いる熱分解窒化ほう素は、化学気相蒸着法(CVD法)と呼ばれる特別な製造方法で合成される高配向性の窒化ほう素である。CVD法による熱分解窒化ほう素の合成は、例えば米国特許第3,152,006号に開示されているように、三塩化ほう素のようなハロゲン化ほう素とアンモニアとを気体状原料とし、温度1450℃～2300℃、圧力50Torr以下の条件下において、適当な基材表面上に窒化ほう素を気相から析出させることにより達成され、熱分解窒化ほう素は厚さ数μ程度の板等として市販されている。

このような熱分解窒化ほう素は、その製造工程において酸素または酸化物を全く必要とせず、極めて高純度のものが製造可能であり、しかも熱分解窒化ほう素自体も空気中で極めて安定で、市販の六方晶窒化ほう素粉末に見られる表面酸化現象が無視できるので、特別な処理および取り扱いを行わなくても常に酸素含有量の極めて少ない窒化ほう素であると見なすことができる。

市販の熱分解窒化ほう素は板状成型体であるが、柔軟性に富み容易に粉碎できる。次いで、熱分解窒化ほう素粉末を触媒であるアルカリ金属のほう素化物の粉末と混合する。アルカリ金属のほう素化物としてはほう素化リチウム(Li_3N)が適切である。

触媒の混合割合は、原料である熱分解窒化ほう素に対して0.1モル%以上であることが必要である。0.1モル%未満では、立方晶窒化ほう素への変換が完全には行なわれない。触媒はあまり多く添加しても効果の増大は認められず、最大でも10モル%程度で十分である。

このようにして得た触媒含有熱分解窒化ほう素粉末を出発原料として熱分解窒化ほう素から立方晶窒化ほう素への変換を行うと、従来の立方晶窒化ほう素合成法には見られない種々の利点が得られる。まず、通常の六方晶窒化ほう素を原料とした場合と異なり、触媒の存在下においても多結晶質立方晶窒化ほう素が生成する。この場合、触媒添加量を厳密に調節しなくとも、生成する立方晶窒化ほう素は多結晶質であり、粒子破壊の原因となる触媒の残留も殆ど認められない。この理由は明らかではないが、通常の六方晶窒化ほう素と熱分解窒化ほう素とでは生成構造が異なり、これに起因する微構造の差異が、変換後の立方晶窒化ほう素の微構造に反映されたものと考えられる。また、出発原料が立方晶窒化ほう素変換触媒を含んでいるので立方晶窒化ほう素への変換に必要な高温高压条件も立方晶窒化ほう素の熱力学的安定域における種やかな条件、例えば1450~1500°C、45~50Kbarでよい。従って、本発明方法では、従来から知られている六方晶窒化ほう素を触媒無添加

で直接高温高压条件下に処理する場合に必要な条件、例えば2000~2300°C、65~75Kbarよりはるかに穏やかな条件下に多結晶質立方晶窒化ほう素が生成する。従って高温高压装置の損傷が生じにくく、装置の長寿命化が可能となり、工業的生産性を著しく改善することができる。さらに、本発明における出発原料である熱分解窒化ほう素は、その製造工程において酸素または酸化物が全く介在せず、熱分解窒化ほう素自体も空气中における安定性および耐酸化性に優れているので、酸素含有量が極めて低く、出発原料として通常の六方晶窒化ほう素を使用する場合に必要な脱酸素前処理工程を必要とせずに立方晶窒化ほう素が高収率で得られる利点がある。

本発明においては、出発原料の脱酸素前処理を行う必要がなく、立方晶窒化ほう素の熱力学的安定域内の工業生産上有利な穏やかな高温高压条件下において、破壊韧性が高く、耐摩耗性が優れ、かつ残留触媒を含まない多結晶質立方晶窒化ほう素を高収率で得ることができ、しかも得られる多

結晶質立方晶窒化ほう素は難研材研削用砥粒として適切な特性を有するものである。

(実施例)

以下に本発明を実施例および比較例について説明する。

実施例

市販されている1μm厚の熱分解窒化ほう素を振動ミルで粉碎して平均粒径約1μmの熱分解窒化ほう素粉末を得た。この熱分解窒化ほう素粉末の純度は99.9重量%以上で極めて高純度であった。この粉末をほう化リチウム(Li₂N)粉末と混合し、ペレット状に成型したものを、ベルト型高温高压装置内において温度1450°C、圧力50Kbarの条件下に90分間保持し、立方晶窒化ほう素を得た。得られた立方晶窒化ほう素について、X線回析による生成相の同定、化学分析による残留触媒成分の定量、電子顕微鏡による粒径の測定および微構造の観察を行った。これらの結果を表1に示す。

さらに、この立方晶窒化ほう素粒子に約50重量%のニッケルメッキを施し、さらに80/100メッシュ

にふるい分けたものを用いてレジンボンド砥石を製造し、湿式平面研削を行い、研削比を求めた。この結果を表1に示す。また、砥石の製造条件および研削条件を表2に示す。

比較例

市販の高純度六方晶窒化ほう素粉末で平均粒径約1μmのものを1気圧の窒素ガス雰囲気内で1950°Cの温度に5時間曝して酸素含有量が2重量%以下の六方晶窒化ほう素粉末を得た。この粉末にLi₂N粉末を混合し、ペレット状に成型したものを実施例と同一の装置において同一の温度、圧力条件下に保持し、立方晶窒化ほう素を得た。得られた立方晶窒化ほう素に関して、実施例と同様にして生成相の同定、残留触媒成分の定量、粒径の測定および微構造の観察を行った。さらに実施例と同一の条件で研削試験を行った。これらの結果を表1に示す。

なお、表1において、微構造に品目がないことは破壊韧性が高いことを意味し、研削比が大きいことは耐摩耗性に優れ、研石砥粒用砥粒等の工具

材への応用に適していることを意味する。

表 2

砥石の大きさ	127 mm (直径) × 4.8 mm (厚)	送り	15.3 mm/分
粒度	80/100(メッシュ)	切入	0.025 mm
集中度	100	搬送り	1.27 mm
周速	1620 m/分	被研材	高硬度鋼SS41 (No.62-63)

表 1

例	実験No.	Li ₂ BN ₃ 添加量 (g/g)	生成相	残留り量 (重量%)	粒径 (μm)	微粉化	研削比
実験例	1	4.5	CBN※	< 0.1	10 ~ 150	粗粒化	368
実験例	2	9.6	CBN	< 0.1	50 ~ 200	同上	432
比較例	1	0.8	CBN BN※※	0.2	10 ~ 200	同上	162
比較例	2	6.2	CBN BN	0.3	50 ~ 250	八面体優位 の晶癖あり	184

(発明の効果)

本発明によれば、破壊切性が高く、耐摩耗性の優れた多結晶質立方晶窒化ほう素が得られ、従って生成する立方晶窒化ほう素は研削砥石用砥粒等の工具材への応用に適している。特に本発明では従来の製造方法とは異なり、出発原料として熱分解窒化ほう素を用いているので出発原料の脱酸素前処理工程が不要であり、しかも立方晶窒化ほう素変換触媒の添加により、従来の多結晶質立方晶窒化ほう素の製造条件よりはるかに穏やかな高温高圧条件下に多結晶質立方晶窒化ほう素を製造できるため、高温高圧装置の損傷が生じにくく、装置の長寿命化が可能となり、工業的生産性が著しく改善される利点がある。

※ CBN:立方晶窒化ほう素
※※BN:六方晶窒化ほう素